Journal of Water and Soil
https://jsw.um.ac.ir

Research Article
Vol. 38, No. 3, Jul.-Agu. 2024, p. 383-397

Synthesis of Phosphorus Compound Based on Graphene Oxide (GO-P) and Investigating Its Effect on Phosphorus Availability in Wheat (*Triticum aestivum* L.)

H. Asgari[1], M. Barani Motlagh[2*], S.A. Movahedi Naeini[2], A. Babaei[3]
1 and 2- Ph.D. Student and Associate Professor, Department of Soil Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, respectively.
(*- Corresponding Author Email: mbarani@gau.ac.ir)
3- Associate Professor, Department of Polymer Engineering, Golestan University, Gorgan, Iran

Received: 09-03-2024 Revised: 27-05-2024 Accepted: 02-06-2024 Available Online: 02-06-2024	**How to cite this article:** Asgari, H., Barani Motlagh, M., Movahedi Naeini, S.A., & Babaei, A. (2024). Synthesis of phosphorus compound based on graphene oxide (GO-P) and investigating its effect on phosphorus availability in wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of Water and Soil*, *38*(3), 383-397. (In Persian with English abstract). https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87114.1394

Introduction

Wheat is considered the most important grain and one of the vital food products in Iran. After nitrogen, phosphorus is the most important nutrient required by plants and holds a high priority for the growth, yield and quality of plants. However, due to the introduction of phosphorus in various reactions in the soil, a small amount of consumed phosphorus fertilizer is removed by the plant and the rest of it is left in a non-absorbable form in the soil. The efficiency of using phosphorus fertilizers and the availability of this nutrient is considered as a limiting factor for the production of agricultural products in calcareous soils with alkaline reaction of Iran. Since graphene and its oxidized form, with large amounts of active oxygen groups and high specific surface area, have been proposed by many studies as non-toxic and biocompatible materials in the production of compounds with improved efficiency of using nutrient, therefore to increase the efficiency of phosphorus consumption in soil, in this study, phosphorus was loaded on graphene oxide (GO-P). The present study aims to assess the influence of this compound as a source of phosphorus and its mixing with triple superphosphate fertilizer (GO-P-TSP) compared to triple superphosphate soluble fertilizer (TSP) on the amount of water retention of fertilizers in soil and phosphorus concentration in aerial parts of wheat plant.

Methods and Materials

Graphene oxide was prepared based on the modified Hamers method. Then graphene oxide was adjusted to certain pH and iron sulfate as a source of iron ions was added to the graphene oxide suspension with vigorous stirring. The mixture was stirred for one hour and then centrifuged for 30 minutes. Then the supernatant was removed and the residue of the compound was dry frozen. In the next step, pH was adjusted with sodium hydroxide (NaOH) solution. Then a certain weight of potassium dihydrogen phosphate salt (KH_2PO_4) was added to the above suspension. The mixture was stirred for one hour and centrifuged for 30 minutes. After centrifugation, the supernatant was removed and the remains of the phosphorus composition based on graphene oxide were dry frozen. Loading tests were performed in three replicates. pH, EC, bulk density, total concentration of phosphorus and iron and X-ray diffraction spectroscopy (EDS) analysis were measured in the sample of phosphorus composition based on graphene oxide. Then three fertilizer formulations were selected, which included (1) triple superphosphate fertilizer, (2) synthesized phosphorus fertilizer based on graphene oxide, and (3) mixing graphene oxide-phosphorus compound with triple superphosphate fertilizer in a ratio of 50:50% phosphorus.

To investigate the water retention behavior of fertilizers in the soil, dried samples of the three studied fertilizer formulations was added into a sandy soil completely and weighed. At the same time, dried sandy soil without fertilizer

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87114.1394

was placed in another beaker as a control. Then each beaker was added distilled water and weighed. The beakers were weighed once every three days at room temperature until they reached constant mass. The water-retention behavior of the soil was calculated.

In order to investigate the effect of three fertilizer formulations on phosphorus availability, soil with low amount of phosphorus was selected and physical and chemical properties of the soil sample were measured at a depth of 0-30 cm. A greenhouse experiment on wheat planting was conducted using a randomized complete design with 3 replications. The treatments included three fertilizer formulations at three fertilization levels (10, 15, and 20 mg kg^{-1}) with 3 replications. The control treatment was performed without phosphorus fertilizer. Plants were harvested 72 days after planting, washed with distilled water and dry with tissue paper. The samples were air-dried and then oven dried at 70˚C to a constant weight in a forced air-driven oven. After harvesting, the weight of fresh and dry matter and phosphorus concentration in the soil and aerial parts of the plant were measured. Statistical data were analysed using SAS software (9.4) and the mean values were compared using LSD tests (at 1 and 5% level).

Results and Discussion

The composition of phosphorus based on graphene oxide (GO-P) in powder form had 35.5% of total P_2O_5, 31.1% of soluble in water P_2O_5, 19.6 of total iron and 15.28% of total potassium. The result of EDS analysis confirmed the loading of phosphorus on graphene oxide. The pH of the phosphorus composition based on graphene oxide was 5.8, approximately 2.5 units higher than triple superphosphate fertilizer. The bulk density of the compound (GO-P) was significantly lower than triple superphosphate fertilizer. The EC of the compound (GO-P) was similar to the EC of the triple superphosphate fertilizer. Soil water retention with synthesized phosphorus fertilizer based on graphene oxide (GO-P) was higher than soil (control) and other compounds added to soil. Experimental results showed that the addition of prepared fertilizer formulas (GO-P and GO-P-TSP) increased water retention in the soil for a longer period of time, while in the soil without adding fertilizer and triple superphosphate treatment, respectively, from 10 and 11 days, the absorbed water completely evaporated. Therefore, the combination of soil with GO-P and GO-P-TSP compared to the soil without fertilizer and the combination of soil with triple super phosphate (TSP) fertilizer had better water retention behavior. The greenhouse experiment results of wheat planting showed that all treatments were significant ($P<0.01$). Among all the treatments and measured levels, the control treatment showed the lowest value. The highest concentration of phosphorus in aerial parts of wheat (0.31%) and in soil after harvesting (9.5 mg kg^{-1}), fresh (10.6 g per pot) and dry weight (2.03 g per pot) of aerial wheat plants were related to the treatment of phosphorus compounds based on graphene oxide at the level of 20 mg kg^{-1}.

Conclusion

The highest concentration of phosphorus in aerial parts of wheat was related to the treatment of phosphorus compound based on graphene oxide at the level of 20 mg kg^{-1}. Therefore, with more research in the future to produce "nutritious plants" in sustainable, efficient and flexible agricultural systems, we can benefit from technologies based on carbon materials.

Keywords: Graphene oxide, Phosphorus concentration, Water retention behavior of fertilizers in soil, Wheat

نشریه آب و خاک
https://jsw.um.ac.ir

مقاله پژوهشی

جلد ۳۸، شماره ۳، مرداد-شهریور ۱۴۰۳، ص. ۳۹۷-۳۸۳

سنتز ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و بررسی تأثیر آن بر فراهمی فسفر در گندم (*Triticum aestivum* L.)

هانیه عسگری[1]- مجتبی بارانی مطلق[2*]- سید علیرضا موحدی نائینی[2]- امیر بابائی[3]

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۱۳

چکیده

اکسید گرافن به‌دلیل سطح بسیار زیاد و ساختار دو بعدی منحصر به فرد، بستر ایده‌آلی را برای بارگیری مواد مغذی و بررسی پتانسیل این ماده جدید در رهاسازی عناصر غذایی فراهم می‌کند. در این مطالعه سنتز ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به‌عنوان منبع تأمین فسفر انجام شد. بدین منظور سنتز اکسید گرافن به روش هامرز و بارگذاری آهن بر روی اکسید گرافن صورت گرفت و سپس بارگذاری فسفات بر روی ترکیب اکسید گرافن-آهن انجام شد که یون آهن در این ترکیب، به‌عنوان پل عمل می‌کند. غلظت فسفر و آهن کل، pH، EC، آنالیز طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDS)، وزن مخصوص ظاهری و ظرفیت نگهداشت آب کود در خاک ترکیب سنتز شده فسفر اندازه‌گیری شد. نتیجه آنالیز EDS، بارگذاری فسفر بر روی اکسید گرافن را تأیید نمود. ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به‌صورت پودری شکلسیاه رنگ، دارای ۳۵/۵ درصد P_2O_5، ۳۱/۱ درصد P_2O_5 محلول در آب، ۱۹/۶ درصد آهن و ۱۵/۲۸ درصد پتاسیم کل بود. هدف از این مطالعه بررسی برخی از خصوصیات ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و اختلاط آن با کود سوپر فسفات تریپل به نسبت ۵۰:۵۰ درصد فسفر (GO-P-TSP) در مقایسه با کود محلول سوپر فسفات تریپل (TSP) و تأثیر آنها بر غلظت عناصر غذایی در اندام هوایی گیاه گندم بود. آزمایش گلخانه‌ای از طریق آنالیز واریانس یکطرفه (ANOVA) با ۱۰ تیمار شامل سه سطح کودی (۱-ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن، ۲-سوپر فسفات تریپل و ۳- اختلاط ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن و سوپر فسفات تریپل با نسبت ۵۰:۵۰ درصد فسفر) و سه سطح کوددهی (۱۰، ۱۵و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و یک شاهد بدون کوددهی فسفر در سه تکرار انجام و با استفاده از نرم‌افزار SAS تجزیه آماری شدند. مقایسه میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۹ درصد با استفاده از آزمون LSD انجام شد. طبق نتایج بدست آمده pH ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن ۵/۸ که تقریباً ۲/۵ واحد بالاتر از کود سوپر فسفات تریپل، وزن مخصوص ظاهری آن ۰/۳۲ که به‌طور قابل توجهی از کود سوپر فسفات تریپل کمتر و EC آن مشابه EC کود سوپر فسفات تریپل بود. ظرفیت نگهداشت آب کود در خاک با تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) در مقایسه با خاک (شاهد) و سایر ترکیبات اضافه شده به خاک، بالاترین مقدار بود. بیشترین وزن تازه اندام هوایی (۱۰/۶ گرم در گلدان)، وزن خشک اندام هوایی (۲/۰۳ گرم در گلدان)، غلظت فسفر در اندام هوایی (۰/۳۱ درصد) و غلظت فسفر خاک بعد از برداشت گیاه (۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) مربوط به تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن در سطح ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. این پژوهش نشان داد ترکیب مبتنی بر اکسید گرافن در مقایسه با کود سوپر فسفات تریپل کارایی بالاتری در رشد رویشی و افزایش فراهمی فسفر داشت.

واژه‌های کلیدی: اکسید گرافن، رفتار نگهداشت آب کودها در خاک، غلظت فسفر، گندم

۱ و ۲- به‌ترتیب دانشجوی دکتری و دانشیار گروه علوم خاک، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران
(*- نویسنده مسئول: Email: mbarani@gau.ac.ir)
۳- دانشیار گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه گلستان، گرگان، ایران

https://doi.org/10.22067/jsw.2024.87114.1394

مقدمه

غلات دانه‌ای نقش ویژه و مهمی در الگوی مصرف هر کشور دارند و یکی از مهمترین تولیدات غذایی برای انسان به حساب می‌آیند. از این جهت گندم (*Triticum aestivum* L.) مهمترین غله دانه‌ای و همچنین مهمترین گیاه زراعی به شمار می‌آید. از طرفی افزایش روز افزون جمعیت جهان و تقاضا برای تولید محصولات کشاورزی، موجب توجه زیادی به مصرف بهینه و صحیح مواد کودی به‌عنوان مهمترین عامل حاصلخیزی خاک گردیده است (Dı´az-Pine´s *et al*., 2017). در حال حاضر تلاش‌های قابل توجهی برای بهبود کارایی کود در حال انجام است، با این حال مسائل زیست‌محیطی و اقتصادی مرتبط با تولید و استفاده از کودها همچنان مورد بحث و تحقیق است (Kabiri *et al*; 2020). فسفر بعد از نیتروژن مهمترین عنصر غذایی پرمصرف مورد نیاز گیاه است و به‌دلیل نقش مهمی که در فرآیندهای حیاتی گیاه دارد تأمین آن در طول دوره رشد گندم ضروری بوده و برای دستیابی به تولید مطلوب محصولات با کیفیت بالا، بسیار مهم می‌باشد. مهمترین وظیفه فسفر در گیاهان ذخیره و انتقال انرژی است. آشکارترین نقش فسفر، به‌عنوان عنصر ساختاری مهم در اسیدهای نوکلئیک (DNA و RNA) حاوی کدهای ژنتیکی بوده و با انتقال و برگرداندن اطلاعات وراثتی، در تولید پروتئین‌ها و سایر ترکیبات لازم برای ساختار گیاهی و عملکرد دانه نقش دارند (Barker *et al*., 2015)، ولی به‌دلیل وارد شدن فسفر در واکنش‌های مختلف از جمله واکنش‌های تبادل، جذب سطحی، تشکیل کمپلکس، رسوب و انحلال با اجزای خاک (مانند اکسیدهای آهن، رس خاک و یون‌های اصلی مانند کلسیم)، کمتر از ۲۰ تا ۳۰ درصد کود فسفره مصرفی، توسط گیاه برداشت می‌شود و بقیه آن در خاک به شکل غیرقابل جذب در می‌آید (Oita *et al*., 2020; McLaughlin *et al*., 2011) و کارایی مصرف کودهای فسفره و فراهمی این عنصر، به‌عنوان یک فاکتور محدودکننده برای تولید فرآورده‌های کشاورزی در خاک‌های آهکی ایران با واکنش قلیایی مطرح می‌باشد. علاوه بر این منابع معدنی کودهای فسفری (سنگ فسفات) منابعی تجدیدناپذیر بوده و در جهان رو به اتمام است. این نگرانی وجود دارد که در کشورهایی که ذخایر سنگ فسفات ندارند یا کم دارند، افزایش قیمت کودهای فسفر یا محدودیت آنها امنیت غذایی بشر را در آینده تهدید نماید (Elser *et al*., 2014; Withers *et al*., 2020).

محقین اعلام نمودند انتشار سریع فسفر از گرانول کودهای تجاری با انحلال سریع، منجر به غلظت بالای اولیه فسفر در محلول خاک می‌شود و متعاقباً غلظت بالای فسفر در محلول خاک به‌دلیل رهاسازی سریع از کود، باعث رسوب احتمالی فسفر محلول در آب با یون‌هایی مانند کلسیم و منیزیم موجود در محلول خاک شده و می‌تواند بر کارایی فسفر به کار رفته تأثیر منفی بگذارد (McLaughlin & Hedley, 2005). لومبی و همکاران (Lombi *et al*., 2005) دریافتند که با استفاده از گرانول‌های مونو آمونیوم فسفات در خاک آهکی-قلیایی، بیش از ۸۰ درصد فسفر مورد استفاده در منطقه‌ای با شعاع ۷/۵ میلی متر از گرانول قرار می‌گیرد که از این مقدار تنها ۱۵ درصد را قابل تبادل و در دسترس گیاهان دانست. لذا یکی از روش‌ها برای بهبود فراهمی فسفر و افزایش کارایی مصرف کودهای فسفر که اخیراً با استقبال زیاد محققان مواجه شده، این است که فسفات روی ماده‌ای بارگذاری شود و سپس آنیون با ترکیبی از مکانیسم‌های شیمیایی مانند جابجایی و انحلال لیگاند به محلول خاک انتقال می‌یابد، که تحت تأثیر فعل و انفعالات بین فسفر و مواد نگهدارنده، نوع گیاه و شرایط محیطی می‌باشد (Weeks & Hettiarachchi, 2019; Fertahi *et al*., 2021).

گرافن و شکل اکسید شده آن، با مقادیر زیادی از گروه‌های اکسیژن فعال و سطح ویژه بالا، توسط بسیاری از مطالعات به‌عنوان مواد غیر سمی، ارزان و زیست‌سازگار درگروه چنین ترکیباتی مطرح شده است (Liu *et al*., 2013; Novoselov *et al*., 2021; Weeks & Hettiarachchi, 2019). زیست‌سازگاری بسیار عالی، حلالیت در آب و سمیت کم اکسید گرافن، آن را ایده آل جهت بارگذاری دارو و دارورسانی هدفمند می‌کند (Cornell & Schwertmann, 2003). محصولات برپایه گرافن به‌دلیل سطح بسیار زیاد (۲۶۰۰ متر مربع در گرم) و ساختار دو بعدی منحصر به فرد، بستر ایده آلی برای بارگیری مواد مغذی و بررسی پتانسیل این ماده جدید در تولید کودهای کندرها فراهم می‌کند (Li *et al*., 2015; Santhosh *et al*., 2016). گرافن عمدتاً از اتم‌های کربن تشکیل و سطح آن از گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن، مانند گروه‌های کربوکسیل (COOH) و هیدروکسیل (OH) غنی شده است. این گروه‌های عاملی و برهمکنش‌های کاتیون-π[1] (Zhao & Zhu, 2020) در گرافن در غلظت‌های پایین می‌توانند کاتیون‌هایی مانند آمونیوم و پتاسیم را در خاک جذب کنند و آنها را برای گیاهان فراهم کنند.

تحقیقات مختلف نشان دادند تغذیه گیاهان با غلظت‌های پایین نانوذرات گرافن باعث بهبود رشد و نمو ریشه آنها می‌شود. محققین بیان کرده‌اند که ۲ تا ۵ میلی‌گرم در لیتر گرافن می‌تواند رشد ریشه بوته‌های گیاه شاه توت[2] (Hu *et al*., 2019; Xue *et al*., 2019)، کینوآ[3] (Guo

1- Cation-π interactions
2- *Rubus corchorifolius*
3- *Chenopodium quinoa*

(et al., 2019) و گیاه برنج (Liu et al., 2015) را تقویت کند. در تحقیقی کاربرد گرافن به‌طور قابل توجهی طول کل ریشه و حجم ریشه گیاه ذرت را افزایش داد (Chen et al., 2021) و ویژگی‌های مورفولوژیکی ریشه‌ها را در آلوئه ورا (Zhang et al., 2021) بهبود بخشید و به‌طور قابل توجهی ریشه‌های موئین گیاه گوجه‌فرنگی را افزایش داد (Guo et al., 2021). مطالعات دیگر همچنین نشان داد که تیمار گرافن باعث افزایش فتوسنتز در گیاهان باقلا (Liu et al., 2020) و کاهو (Gao et al., 2020) شد. بهبود قابل توجه بازده فتوسنتزی در گیاهان به کاهش تنش‌های محیطی کمک می‌کند. ژاو و همکاران (Zhao et al., 2020) اظهار داشتند تحت تنش خشکی، تیمار گرافن فتوسنتز و تعداد سلول‌ها و اندامک‌های مزوفیل دست‌نخورده را افزایش داد، همچنین روزنه‌های باز شده و فعالیت آنزیم آنتی‌اکسیدانت را در گیاه گل صدتومانی[1] افزایش داد.

برخی مطالعات نشان داده‌اند که کودهای فسفر کندرها دارای اثر زراعی مشابه با کود مونو آمونیوم فسفات محلول هستند (Antonini et al., 2012; Degryse et al., 2017). یک مطالعه گیاهی با استفاده از گندم و ترکیب اکسید گرافن- فسفر (با غلظت ۱۰ گرم بر لیتر اکسید گرافن پایه) با خاصیت رهاسازی آهسته وکود تجاری مونو آمونیوم فسفات محلول در دو نوع خاک از مناطق کشاورزی در جنوب استرالیا منجر به عملکرد گندم مشابه شد (Andelkovic et al., 2019). اخیراً دا سیلوا و همکاران (da Silva et al., 2018) دریافته‌اند که ترکیب کودهای بور سریع و کندرها (دوگانه رهش) در کودهای با عناصر غذایی پرمصرف (موریات پتاس) می‌تواند کارایی کودهای بور را افزایش دهد. ترکیب بور سریع و کندرها منجر به آزادسازی سریع اولیه بور و به دنبال آن انتشار پایدار بور برای مدت طولانی‌تری شد. بر این اساس، کبیری و همکاران (Kabiri et al., 2020) همین مفهوم را برای کودهای فسفر به‌کار بردند و منابع فسفر سریع و کندرها را ترکیب نمودند تا محصولی با خواص دوگانه رهش بدست آید، که تلفات فسفر را کاهش دهد و در عین حال کارایی زراعی را افزایش دهد.

دیمیو و همکاران (Dimiev et al., 2013) گزارش کرده‌اند که قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آب، به تدریج اکسید گرافن را به ساختارهای شبه اسید هیومیک تخریب می‌کند. بنابراین، ما می‌توانیم فرض کنیم که پس از قرار دادن دانه‌های اکسید گرافن- فسفر در خاک، تخریب تدریجی ترکیب اکسید گرافن- فسفر توسط آب باعث انتشار پیوسته و آهسته فسفر باقیمانده در دانه‌های کود را فراهم کند.

هدف از این مطالعه تأثیر ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به‌عنوان منبع فسفر و اختلاط آن با کود سوپر فسفات تریپل (GO-P-TSP) در مقایسه با کود سوپر فسفات تریپل (TSP) بر غلظت عنصر غذایی فسفر در اندام هوایی گیاه گندم و نیز فسفر خاک بود.

1- *Paeonia ostii*

مواد و روش‌ها

تهیه اکسید گرافن

اکسید گرافن بر اساس روش اصلاح شده هامرز تهیه شد (Hummers & Offeman, 1958). بدین‌منظور، ۷۰ میلی‌لیتر اسیدسولفوریک غلیظ به ۱ گرم گرافیت و ۰/۵ گرم نیترات سدیم تحت هم‌زدن مداوم اضافه شد. پس از گذشت ۱ ساعت پرمنگنات پتاسیم به‌طور تدریجی اضافه شد و به‌منظور اطمینان از اکسیداسیون کامل گرافیت، در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. آنگاه آب اکسیژنه ۲۵ درصد افزوده تا زمانی که آزادسازی اکسیژن متوقف شود. سپس مخلوط با استفاده از حمام یخ خنک شد. مخلوط به دست آمده سانتریفیوژ و ۳ بار با اسیدکلریدریک ۵ درصد و آب مقطر شسته شد. محلول حاصل تحت فراصوت قرار گرفت و سانتریفیوژ شد تا محلول پایدار اکسید گرافن بدست آید.

تهیه ترکیب اکسید گرافن-آهن

سولفات آهن به‌عنوان منبع یون‌های آهن به ۱ گرم از اکسید گرافن با غلظت ۳ گرم بر لیتر ضمن تنظیم pH، تحت هم‌زدن مداوم اضافه شد. پس از آن، آب اکسیژنه به مخلوط در فواصل زمانی ۱ دقیقه اضافه و مخلوط به‌مدت یک ساعت هم‌زده شد و سپس به‌مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. پس از سانتریفیوژ، مایع رویی برداشته و خشک انجمادی شد (Kabiri et al., 2020). خشک انجمادی نمونه با دستگاه مدل Christ Beta 2-8 LDPLUS در دمای ۸۰- درجه سانتی‌گراد و فشار ۰/۰۰۱ میلی‌بار به‌مدت زمان ۴۸ ساعت انجام شد.

آماده‌سازی ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن

به‌منظور بارگذاری فسفر بر روی ترکیب اکسید گرافن- آهن، نمک فسفات دی هیدروژن پتاسیم (KH_2PO_4) به‌عنوان منبع فسفر محلول به سوسپانسیون اکسید گرافن- آهن پس از تنظیم pH با محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) اضافه شد. مخلوط به‌مدت یک ساعت هم‌زده شد و به‌مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ گردید. پس از سانتریفیوژ، مایع رویی برداشته شده و بقایای ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن خشک انجمادی شد. ترکیب حاصل به شکل پودر سیاه رنگ و نرم بدست آمد که از الک ۲۵۰میکرون (۶۰ مش) عبور داده شد تا ترکیب سنتز شده همگن شود. آزمایشـــات بارگیری در سه تکرار انجام شد. (Andelkovic et al., 2019; Kabiri et al., 2020).

تعیین ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن

pH و EC نمونه ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن در عصاره جامد/ مایع ۱:۵ تعیین شد (Gwenzi *et al.*, 2014). غلظت کل عناصر غذایی (فسفر، آهن و پتاسیم) ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن و کود سوپر فسفات تریپل با استفاده از روش هضم تر (HNO_3:HCl;$HClO_4$) اندازه‌گیری گردید (Zarcinas *et al.*, 1996). به‌منظور تشخیص درصد عناصر در نمونه سنتز شده از آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)[1] نیز استفاده شد.

برای تعیین وزن مخصوص ظاهری کود، ظرف استوانه ای با حجم مشخص با ترکیب تهیه شده پر و سپس تراز گردید. ۵۰ بار با دست به ظرف ضربه زده شد. این روش آنقدر تکرار شد تا هیچ تغییری در حجم مشاهده نشد. سپس کل حجم کود اضافه شده توزین گردید. وزن مخصوص ظاهری با معادله (۱) محاسبه شد (Gwenzi *et al.*, 2017; Kakade *et al.*, 2010). در این معادله، (BD) وزن مخصوص ظاهری، (M) وزن کود مورد مطالعه و (Vt) حجم کود مورد مطالعه می‌باشد.

$$BD = \frac{M}{Vt} \quad (۱)$$

آماده‌سازی فرمولاسیون کودها

تعداد سه فرمولاسیون کود برای این مطالعه انتخاب شد که شامل ۱- کود تجاری معدنی سوپر فسفات تریپل (TSP)، ۲- ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و ۳- اختلاط ترکیب اکسید گرافن-فسفر با کود سوپر فسفات تریپل به نسبت ۵۰:۵۰ درصد فسفر (GO-TSP-P) می‌باشد.

رفتار نگهداشت آب کودها در خاک[2]

برای بررسی رفتار نگهداشت آب کودها در خاک، یک گرم از سه فرمولاسیون کودی مورد مطالعه با مقدار مشخصی از خاک درون لیوان مخلوط و وزن شدند. سپس حجم مشخصی آب مقطر به آرامی به لیوان اضافه و وزن گردید. همزمان همان مقدار خاک بدون افزودن کودها به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. لیوان‌ها هر ۳ روز یک بار در دمای اتاق وزن شدند تا به جرم ثابت رسیدند. رفتار نگهداشت آب کودها در خاک یا نسبت ذخیره آب از معادله (۲) محاسبه گردید (Wei *et al.*, 2019; Olad *et al.*, 2018):

$$Wr = \frac{Wt-W}{W0-W} * 100 \quad (۲)$$

که (Wr) رفتار نگهداشت آب کودها در خاک، (W) وزن کل خاک و ظرف، (W0) وزن کل خاک، ظرف و ترکیب بعد از افزودن آب مقطر، (Wt) وزن کل خاک، ظرف و ترکیب بعد از افزودن آب مقطر در زمان‌های اندازه‌گیری می‌باشد.

نمونه‌برداری خاک

به‌منظور بررسی اثر سه فرمولاسیون کودی بر فراهمی فسفر در خاک و گیاه گندم، یک خاک با مقدار فسفر قابل استفاده کم انتخاب گردید. بدین‌منظور، تعدادی نمونه خاک از مناطق مختلف استان گلستان از عمق ۳۰-۰ سانتی‌متر گردآوری و پس از تعیین مقدار فسفر قابل استفاده خاک‌ها با روش اولسن، یک خاک آهکی سیلتی- کلی-لوم با کمترین مقدار فسفر قابل استفاده در منطقه گرگان با مشخصات جغرافیایی UTM (x:۲۶۵۱۱۱ و Y:۴۰۷۸۰۱۰) گزینش شد. نمونه خاک پس از خشک و کوبیده شدن، از الک ۲ میلی‌متری عبور داده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیائی خاک اندازه‌گیری گردید. بافت خاک به روش هیدرومتری، pH در گل اشباع، قابلیت هدایت الکتریکی در عصاره اشباع، کربن آلی به‌وسیله اکسایش با پتاسیم دی کرومات، نیتروژن کل به روش کجلدال، فسفر قابل استفاده به روش اولسن، پتاسیم قابل استفاده خاک با استات آمونیوم، کربنات کلسیم معادل به روش خنثی‌سازی با اسید و تیتر با سود و مقادیر آهن، روی، منگنز و مس بعد از عصاره‌گیری خاک با DTPA به روش لیندزی و نورول (Lindsay and Norvell, 1978) به‌وسیله دستگاه جذب اتمی تعیین گردید (جدول ۱).

آزمایش گلخانه‌ای

مقدار ۳ کیلوگرم از خاک منتخب با سه فرمولاسیون کودی در سه سطح کوددهی (۱۰، ۱۵و ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم) مخلوط و به داخل گلدان‌های پلاستیکی با ۳ تکرار ریخته شد. یک تیمار شاهد بدون کود فسفره در نظر گرفته شد. عناصرغذایی نیتروژن، پتاسیم، مگنز و روی بر اساس آزمون خاک و وزن خاک گلدان‌ها، با احتساب مقدار موجود در فرمولاسیون کودهای مورد آزمایش به‌ترتیب از منابع اوره ($CO(NH_2)_2$)، سولفات‌پتاسیم (K_2SO_4)، سولفات منگنز ($MnSO_4$) و سولفات روی ($ZnSO_4$) در تیمارهای کودی و تیمار شاهد اعمال شدند.

1- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

2- Water retention behavior of fertilizers in soil

جدول ۱- برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاک مورد مطالعه قبل از کاشت

Table 1- Some physico-chemical properties of soil tested before planting

بافت خاک Soil texture	شن Sand	سیلت Silt	رس Clay	مس قابل استفاده Cu (mg kg^{-1})	منگنز قابل استفاده Mn (mg kg^{-1})	روی قابل استفاده Zn (mg kg^{-1})	آهن قابل استفاده Fe (mg kg^{-1})	کربنات کلسیم معادل CaCO3 (%)	پتاسیم قابل استفاده K(mg kg^{-1})	فسفر قابل استفاده P(mg kg^{-1})	نیتروژن کل N (%)	کربن آلی OC(%)	قابلیت هدایت الکتریکی EC(dS m^{-1})	پ‌هاش pH
Si-C-L	20	40	40	1.82	4.08	0.76	12.36	36	200	1.5	0.11	0.1	0.7	7.7

پس از آماده‌سازی خاک گلدان‌ها، بذرهای جوانه‌دار شده گندم رقم آراز در هر گلدان در شرایط گلخانه‌ای کشت و بعد از ۱۰ روز به ۵ گیاه تنک شد. جهت حذف اثرات محیطی در طول دوره رشد، جای گلدان‌ها دو بار در هفته به صورت تصادفی تغییر داده شد. عملیات آبیاری و وجین علف‌های هرز با دست انجام شد. رطوبت خاک گلدان‌ها در طول دوره رشد گیاه در حدود ظرفیت مزرعه بطور وزنی تأمین شد.

نمونه‌برداری از خاک‌ها و گیاهان از محل طوقه قطع و شاخساره گیاهان تا مدت ۷۲ روز پس از کاشت (ساقه‌دهی) انجام شد. گیاهان برداشت شده با استفاده از آب مقطر شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به‌مدت ۴۸ ساعت در آون تهویه‌دار خشک شدند. سپس خرد و الک شده و غلظت فسفر آن‌ها به روش خشک سوزانی و حل کردن خاکستر در اسید تعیین گردید. وزن تر و خشک اندام‌های هوایی گندم اندازه‌گیری گردید. در نمونه‌های خاک تهیه شده پس از برداشت گیاه میزان فسفر قابل استفاده خاک به روش اولسن اندازه‌گیری شد.

آنالیز آماری

داده‌های به‌دست آمده در قالب طرح کاملاً تصادفی به شکل آنالیز واریانس (ANOVA) با ۱۰ تیمار شامل سه منبع کودی (سوپر فسفات تریپل (TSP)، ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و اختلاط ترکیب اکسید گرافن–فسفر با کود سوپر فسفات تریپل به نسبت ۵۰:۵۰ درصد فسفر (GO-P-TSP) و سه سطح کوددهی (۱۰، ۱۵و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم) و یک تیمار شاهد در سه تکرار با استفاده از نرم‌افزار SAS تجزیه شدند. مقایسه میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۹ درصد با استفاده از آزمون LSD انجام شد.

نتایج و بحث

بررسی خصوصیات شیمیایی ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) در مقایسه با سوپر فسفات تریپل (TSP)

برخی از ویژگی‌های مهم ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به‌صورت پودری شکل در جدول ۲ ارائه شده است. ترکیب سنتز شده دارای ۳۵/۵ درصد P_2O_5 و ۳۱/۱ درصد P_2O_5 محلول در آب بوده که ۸۷/۶ درصد از P_2O_5 کل، بصورت محلول در آب است. درحالی‌که در کود سوپر فسفات تریپل ۸۰/۸۷ درصد از P_2O_5 کل، بصورت محلول در آب می‌باشد. مقدار آهن کل ترکیب (GO-P)، ۱۹/۶ درصد است که دلیل بارگذاری نسبتاً بالای فسفر بر روی اکسید گرافن، درصد زیاد آهن در ترکیب سنتز شده و تمایل زیاد فسفات به یون‌های آهن است (Kabiri *et al.*, 2020). محققین بیان کردند حضور یون‌های آهن مسئول اتصال یون‌های فسفات به کامپوزیت اکسید گرافن–آهن بوده و ظرفیت بارگیری فسفر را فراهم می‌کند. این مطالعه نشان داد که نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن–آهن حاوی فسفات به افزایش تغذیه در گیاهان کمک می‌کند (Andelkovic *et al*., 2018).

افزودن نمک فسفات دی هیدروژن پتاسیم (KH_2PO_4) به‌عنوان منبع فسفر در طی سنتز ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن منجر به جذب یون‌های پتاسیم به مقدار ۱۸/۳ درصد پتاسیم (K_2O) شد. وجود پتاسیم در ترکیب فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) ممکن است نتیجه جذب الکترواستاتیکی یون‌های پتاسیم با گروه‌های اکسیژن با بار منفی و گروه‌های فسفات در سطح ترکیب باشد (Andelkovic *et al*., 2018).

pH ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن ۵/۸ است که تقریباً ۲/۵ واحد بالاتر از کود سوپر فسفات تریپل می‌باشد. وزن مخصوص ظاهری ترکیب (GO-P)، ۰/۳۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب بود که به‌طور قابل توجهی از کود سوپر فسفات تریپل (۱/۳۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب) کمتر است. EC ترکیب سنتز شده فسفر مشابه EC کود سوپر فسفات تریپل بود.

نتایج طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDS)[1]

آنالیز حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDS) نشان داد که نمونه سنتز شده از عناصر کربن و اکسیژن، آهن و فسفر تشکیل شده است (جدول ۳) که حضور عناصر کربن و اکسیژن می‌تواند به‌دلیل اکسید گرافن در نمونه باشد که پایه کربنی دارد و دارای گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل می‌باشد.

1- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

جدول ۲- میانگین pH، EC، وزن مخصوص ظاهری و درصد عناصر موجود در ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و سوپر فسفات تریپل (TSP)

Table 1- Average pH, EC, bulk density and percentage of elements in the composition of phosphorus based on graphene oxide (GO-P) and triple superphosphate (TSP)

پودری شکل Powder form	pH	قابلیت هدایت الکتریکی EC (dS m^{-1})	وزن مخصوص ظاهری Bulk density (g cm^{-3})	فسفر کل Total (٪) P_2O_5	فسفر محلول (٪) Soluble P_2O_5	پتاسیم کل Total K_2O (٪)	آهن کل Total Fe (٪)
ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P)	5.8	6.23	0.32	35.5	31.1	18.3	19.6
سوپر فسفات تریپل (TSP)	3.2	6.47	1.32	46	37.2	----	----

در نمونه سنتز شده مقدار آهن نسبتاً زیاد بود که دلیل آن می‌تواند بار مثبت آهن باشد و سطح اکسید گرافن که از گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل تشکیل شده، دارای بار سطحی منفی بوده و جذب عنصر آهن افزایش یافته است. همچنین به‌دلیل ساختار ویژه و شبکه کریستالی دو بعدی اکسید گرافن، سطح ویژه بالایی دارد و این مشخصه جذب آهن روی سطح را افزایش داده است (Ali *et al*., 2020). تشخیص مقدار کمی گوگرد (حدود ۰/۵ درصد) در آنالیز (EDS) را می‌توان با جذب یون‌های سولفات از نمک سولفات آهن، که به‌عنوان منبع آهن استفاده شد، بر روی ترکیب سنتز شده (GO-P) توضیح داد. درصد کمی از گوگرد موجود در ترکیب را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که یون‌های سولفات برای سایت‌های آهن در ترکیب اکسیدگرافن- آهن، مشابه یون‌های فسفات رقابت می‌کنند ولی میل ترکیبی کمتری برای سطح نسبت به فسفات دارد (Ryden *et al*., 1987; Khalil *et al*., 2017)

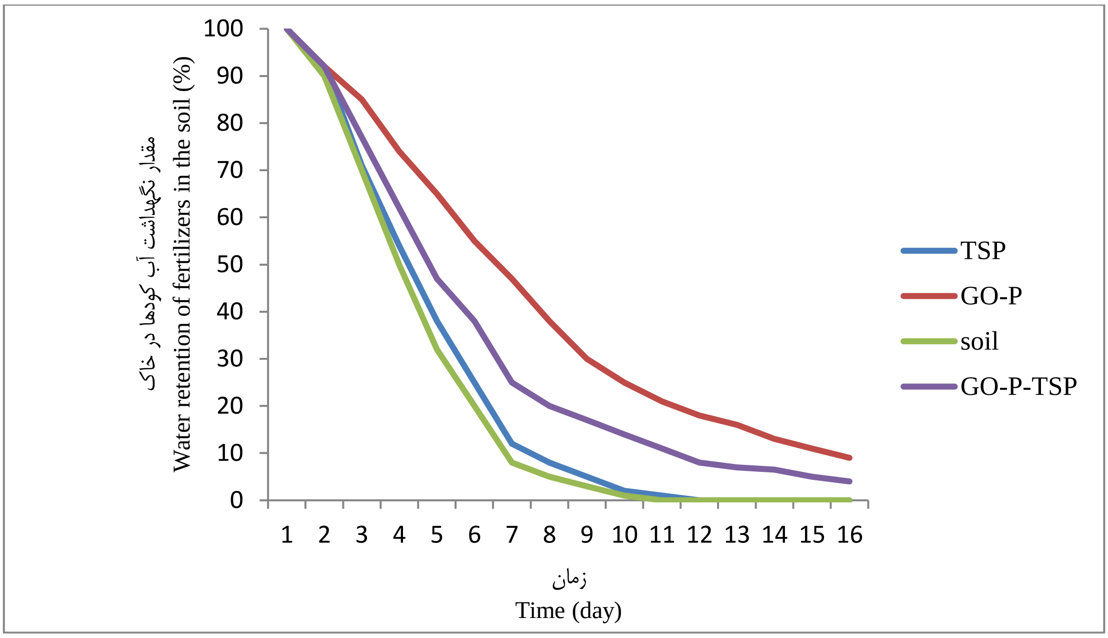
جدول ۳- آنالیز حاصل از طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (EDS) ترکیب کود فسفره بر پایه اکسیدگرافن

Table 3- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis

عنصر Element	وزن Weight	جذب اتمی Atomic absorption
کربن	9.77	24.39
اکسیژن	17.11	32.08
فسفر	15.56	15.5
پتاسیم	17.28	13.25
آهن	27.84	14.95
گوگرد	0.46	0.46

رفتار نگهداشت آب کودها در خاک

شکل ۱ رفتار نگهداری آب کودهای سوپر فسفات تریپل (TSP)، ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و ترکیب اکسید گرافن–فسفر با کود سوپر فسفات تریپل (GO-P-TSP) در خاک شنی را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که عملکرد حفظ آب خاک با کود سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) بالاتر از خاک (شاهد) و سایر ترکیبات اضافه شده به خاک است. نتایج تجربی نشان می‌دهد که افزودن فرمول‌های کودی آماده شده (GO-P و GO-P-TSP) باعث افزایش نگهداری آب در خاک برای مدت طولانی‌تر می‌شود در حالی که خاک بدون افزودن کود و تیمار سوپر فسفات تریپل به‌ترتیب پس از ۱۰ و ۱۱ روز به‌طور کامل آب جذب شده را تبخیر می‌کند. لذا ترکیب خاک با GO-P و GO-P-TSP در مقایسه با خاک بدون کود و ترکیب خاک با کود سوپر فسفات تریپل (TSP) رفتار حفظ آب بهتری دارند. این مطالعه نشان می‌دهد ترکیب اکسید گرافن در فرمولاسیون کودی، رفتار نگهداشت آب در خاک را بهبود بخشیده است. گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در اکسید گرافن آب‌دوستی بسیار خوبی ایجاد می‌کنند و بنابراین ممکن است با جمع‌آوری و حفظ رطوبت در خاک، تأمین آب را بهبود بخشد (He *et al*., 2018). ژا او و همکاران (Zhao *et al*., 2020) در تحقیقی اظهار داشتند گرافن می‌تواند از تبخیر آب خاک به دلیل گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن هیدروفیلیک جلوگیری کند. بطوری‌که گرافن تنش خشکی در گیاه گل صدتومانی را به‌عنوان یک عامل مؤثر در حفظ آب خاک به‌دلیل گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن آبدوست کاهش داد. همچنین گرافن می‌تواند با افزایش رطوبت دانه‌ها، جوانه‌زنی بذر را افزایش دهد (Chen *et al*., 2022). بنابراین، ترکیبات مبتنی بر گرافن ظرفیت حفاظت از خاک و آب گیاهان را افزایش داده و کارایی مصرف آب را بهبود می‌بخشند.



شکل ۱- رفتار نگهداری آب ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسید گرافن (GO-P) و ترکیب اکسید گرافن-فسفر با کود سوپر فسفات تریپل (GO-P-TSP) در مقایسه با کود سوپر فسفات تریپل (TSP) و خاک در طول زمان

Figure 2- Water retention behavior of synthesized phosphorus compound based on graphene oxide (GO-P) and graphene oxide-phosphorus compound with triple superphosphate fertilizer (GO-P-TSP) compared to triple superphosphate fertilizer (TSP) and Soil over time

کشت گلخانه‌ای

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد اثر تیمارها بر وزن تازه اندام هوایی گیاه گندم در سطح احتمال یک درصد (p<۰/۰۱) معنی‌دار شد (جدول ۴). همچنین نتایج تجزیه واریانس (جدول ۴) نشان داد تیمارها اثر معنی‌داری (p <۰/۰۱) بر وزن خشک اندام هوایی داشتند. مقایسه میانگین‌های اثر تیمارهای مختلف نشان داد با کاربرد کودهای فسفردر هر سه سطوح کودی، وزن تازه اندام هوایی گندم نسبت به شاهد افزایش یافت به‌نحوی‌که بیشترین مقدار وزن تازه اندام هوایی با میانگین ۱۰/۶۰ گرم در گلدان از تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در سطح کوددهی فسفر با مقدار ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد که نسبت به تیمار اختلاط ترکیب فسفر بر پایه گرافن با سوپرفسفات تریپل (GO-P-TSP) با میانگین ۱۰/۳۰ گرم در گلدان در سطح کوددهی فسفر با مقدار ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم از لحاظ آماری اختلاف معنی‌داری نداشت (جدول ۵). کمترین مقدار وزن تازه اندام هوایی با میانگین ۵/۵۵ گرم در گلدان در تیمار مشاهده شد (جدول ۵). همچنین بیشترین وزن خشک اندام هوایی گندم با میانگین ۲/۰۳ گرم در گلدان از تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در سطح کوددهی فسفر با مقدار ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد که نسبت به تیمار سوپر فسفات تریپل در سطح کوددهی ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر با میانگین ۱/۷۸ گرم در گلدان، افزایشی معادل با ۱۲/۳۱ درصد داشت. ترکیبات مبتنی برگرافن با بهره‌مندی کارآمد از آب و کود در خاک، می‌توانند رشد و توسعه قسمت‌های هوایی گیاه را تقویت کنند. همچنین گرافن رشد ریشه، ساقه، برگ، گل و میوه گیاهان گشنیز و سیر را تا حد زیادی افزایش داد و در نهایت باعث افزایش بازده آنها شد (Chakravarty *et al.*, 2015). محققین در بررسی تأثیر گرافن بر رشد گیاهان گزارش کردند گرافن می‌تواند محتوای آب دانه‌های لوبیا را افزایش دهد و وضعیت رشد گیاهان لوبیا را بهبود بخشد (Anjum *et al.*, 2013). گرافن همچنین وزن تر ساقه و برگ برنج را به‌طور قابل توجهی افزایش داد (Liu *et al.*, 2015) و با تنظیم سنتز اسید جیبرلیک باعث رشد نهال‌های گوجه فرنگی شد (Zhang *et al.*, 2015).

کبیری و همکاران (Kabiri *et al.*, 2017) یک حامل مبتنی بر گرافن را تولید کردند که ریزمغذی‌های روی و مس مورد نیاز گیاه با آزادسازی آهسته، در مراحل مختلف رشد گیاه قابل کنترل بودند. آنها همچنین نشان دادند که جذب روی و مس توسط گندم هنگام استفاده از حامل‌های مبتنی بر گرافن نسبت به گروه شاهد بیشتر بود.

جدول ٤- نتایج تجزیه واریانس اثر تیمارهای کودی بر غلظت فسفر در گیاه و خاک و وزن تازه و خشک در اندام‌های هوایی گندم

Table 4- Analysis of variance of the effect of fertilizer treatments on P concentration in plant and soil and fresh and dry weight of shoots wheat

منابع تغییرات Source of variance	درجه آزادی df	میانگین مربعات Mean square			
		غلظت فسفر در اندام هوایی Shoot P concentration	فسفر خاک پس از برداشت گیاه Soil P	وزن تازه اندام هوایی Shoot fresh weight	وزن خشک اندام هوایی Shoot dry weight
تیمار treatment	9	0.0098**	17.61**	5.782**	0.191**
خطا Error	20	0.0002	0.35	0.168	0.009
ضریب تغییرات C.V (%)		6.71	8.9	4.609	5.544

** معناداری در سطح احتمال یک درصد می‌باشد.

** Significant in P≤0.01

داده‌های تجربی بیشتر نشان داد که گرافن، محتویات یون‌های آمونیوم و پتاسیم را در خاک اطراف ریشه در گیاهان ذرت و باقلا را افزایش داد (Liu *et al*., 2020; Chen *et al*., 2021). همچنین مطالعات بیان کردند که گرافن اثر ماندگار آشکاری بر نیتروژن کل، فسفر و پتاسیم در خاک دارد و عملکرد گیاه افزایش می‌یابد (Qiao *et al*., 2017; Sui *et al*., 2019). این نتایج تأیید کرد که گرافن پس از آبیاری در خاک، اثر ماندگاری قابل توجهی بر مواد مغذی داشت و حاصلخیزی خاک را برای توسعه و رشد ریشه‌های گیاه بهبود بخشید (Chen *et al*., 2022).

در مطالعه دیگری، اکسید گرافن به گیاه رشادی گوش موشی[1] و هندوانه اعمال شد و باعث افزایش طول ریشه، سطح برگ، تعداد برگ و تعداد تشکیل جوانه گل شد. این نتیجه، اثرات مثبت اکسید گرافن بر رشد گیاه را تأیید کرد. بنابراین، می‌توان از آن به‌عنوان یک ابزار تنظیمی برای ارتقای رشد و ثبات گیاه استفاده کرد (Park *et al*., 2020). گیاهان گوجه فرنگی تیمار شده با اکسید گرافن در مراحل مختلف رشد، رشد مورفولوژیکی و تجمع زیست‌توده در سیستم ریشه را نشان دادند. این اثرات به ژن‌های تنظیم کننده مربوط به رشد ریشه و محتوای اکسین نسبت داده می‌شود (Guo *et al*., 2020).

اثرات ترکیبات بر پایه گرافن بر رشد گیاه بین گونه‌ها و اندام‌های مختلف متفاوت است. بر اساس تحقیقات مختلف، رشد ریشه و اندام های هوایی که در نهایت زیست‌توده گیاه را تعیین می‌کند، در آلوئه ورا (Zhang *et al*., 2021)، نارون (Zhang *et al*., 2020)، ذرت (Chen *et al*., 2021)، گوجه‌فرنگی (Guo *et al*., 2021; Zhang *et al*., 2015)، پنبه (Pandey *et al*., 2019)، تنباکو (Lahiani *et al*., 2016) و گندم (Yildiztugay *et al*., 2022; Hu *et al*., 2014) در غلظت‌های مناسب ترکیبات بر پایه گرافن تحریک شده است. بیشتر مطالعات نشان داده‌اند که قرار گرفتن گیاهان در معرض این ترکیات می‌تواند جوانه‌زنی بذر را که اولین مرحله رشد گیاه است، تسریع کند، زیرا جذب آب توسط بذرها را افزایش می‌دهد (He *et al*., 2018).

مطابق با جدول تجزیه واریانس داده‌ها (جدول ۴) تأثیر تیمارها بر مقدار غلظت فسفر در اندام هوایی گیاه گندم در سطح یک درصد (P<۰/۰۱) معنی‌دارشد. مقایسه میانگین‌های اثر تیمارهای مختلف منبع کودی و سطوح مختلف فسفر نشان داد با کاربرد کودهای فسفره در هر سه سطوح کودی، غلظت فسفر در اندام‌های هوای گیاه گندم نسبت به شاهد افزایش یافت به‌نحوی‌که بیشترین غلظت فسفر اندام هوایی گندم با میانگین ۰/۳۱ درصد از تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در سطح کوددهی فسفر با مقدار ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد و با سایر تیمارهای کودی و سطوح مختلف فسفر اختلاف معنی‌دار داشت. کمترین مقدار آن با میانگین ۰/۱۱ درصد در تیمار شاهد بدون مصرف کود فسفره بدست آمد (جدول ۵). با توجه به این که خاک مورد استفاده در پژوهش از لحاظ کربن آلی (۰/۱ درصد) و فسفر اولسن خاک (۱/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم) فقیر بود (جدول ۱)، لذا هر سه سطح کودی با غلظت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر، باعث افزایش مقدار غلظت فسفر در اندام‌هوایی گیاه گندم شد و کمترین مقدار در بین تیمارهای کودی با میانگین ۰/۱۹ درصد از تیمارهای ترکیب فسفره برپایه گرافن و اختلاط ترکیب فسفره برپایه گرافن با سوپرفسفات تریپل در سطح کوددهی فسفر با مقدار ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بدست آمد (جدول ۵). قابل ذکر است کاربرد سه منبع کودی مختلف در سطح کوددهی فسفر به میزان ۱۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم، بر غلظت فسفر در اندام‌های هوای گیاه گندم اختلاف معنی‌داری نداشت.

1- *Arabidopsis thaliana* L.

جدول ۵- مقایسه میانگین اثرات تیمارهای کودی بر غلظت فسفر در گیاه و خاک و وزن تازه و خشک در اندام‌های هوایی گندم

Table 5- Comparison of the average effects offertilizer treatments on P concentration in plant and soil and fresh and dry weight of shoots wheat

	تیمارها Treatments	فسفر در اندام هوایی P concentration of plant aerail (%)	فسفر خاک پس از برداشت گیاه Soil P (mg kg^{-1})	وزن تازه اندام هوایی Shoot fresh weight (g pot^{-1})	وزن خشک اندام هوایی Shoot dry weight (g pot^{-1})
	عدم کوددهی فسفر (شاهد) Blank	0.11f	1.33e	5.55d	1.12e
10 mg kg^{-1} P	سوپرفسفات تریپل TSP	0.20e	5.13d	8.61c	1.65d
	ترکیب فسفره برپایه گرافن GO-P	0.19e	6.07dc	8.52c	1.64d
	اختلاط ترکیب فسفره برپایه گرافن با سوپرفسفات تریپل GO-P-TSP	0.19e	5.3d	8.58c	1.65d
15 mg kg^{-1} P	سوپرفسفات تریپل TSP	0.23d	6.93bc	8.78c	1.65d
	ترکیب فسفره برپایه گرافن GO-P	0.27bc	7.43b	9.83b	1.87abc
	اختلاط ترکیب فسفره برپایه گرافن با سوپرفسفات تریپل GO-P-TSP	0.25dc	6.97bc	9.11c	1.83bc
20 mg kg^{-1} P	سوپرفسفات تریپل TSP	0.25dc	8.97a	9.10c	1.78dc
	ترکیب فسفره برپایه گرافن GO-P	0.31a	9.50a	10.60a	2.03a
	اختلاط ترکیب فسفره برپایه گرافن با سوپرفسفات تریپل GO-P-TSP	0.28b	9.07a	10.30ab	1.96ab

ستون‌های دارای حداقل یک حرف لاتین مشترک، به روش آزمون LSD تفاوت معنی‌داری در سطح احتمال یک درصد ندارند.

Means followed with the same letters in each column are not significant at p<0.01 by LSD Test.

همچنین می‌توان این‌گونه بیان کرد در دو سطح کودی دیگر با غلظت ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر، کاربرد تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در مقایسه با کود سوپر فسفات تریپل، باعث افزایش غلظت فسفر در اندام‌های هوایی گیاه گندم به ترتیب معادل با ۱۴/۸ و ۱۹/۳۵ درصد شد (جدول ۵). در کودهای فسفر تجاری با حلالیت بالا مانند سوپر فسفات تریپل، یون‌های فسفات که توسط محصولات جذب نمی‌شوند، به سرعت توسط خاک از طریق ترکیب با آهن و کلسیم به‌صورت فسفات‌های نامحلول تثبیت می‌شوند، بنابراین قابلیت دسترسی برای گیاهان کاهش می‌یابد (Christiansen *et al.*, 2020). همچنین انتشار سریع فسفر از گرانول کودهای با انحلال سریع، منجر به غلظت بالای P اولیه در محلول خاک می‌شود و متعاقباً غلظت بالای فسفر در محلول خاک در نتیجه رهاسازی سریع از کود می‌تواند بر کارایی فسفر به کار رفته به‌دلیل رسوب احتمالی فسفر محلول در آب با یون‌هایی مانند کلسیم و منیزیم موجود در محلول خاک تأثیر منفی بگذارد (Hedley *et al.*, 2005). در تحقیقی کود مبتنی بر نانوکامپوزیت اکسیدگرافن- آهن- فسفات با کود تجاری مونوآمونیوم فسفات مقایسه و بیان شد کودهای مبتنی بر نانوکامپوزیت‌های حاوی فسفات، آزادسازی کندتر فسفات را نشان دادند. بنابراین، شانس تثبیت و شسته شدن فسفات محلول در آب‌های زیرزمینی کاهش می‌یابد و عرضه فسفر با تقاضای فسفر گیاه هماهنگ‌تر می‌شود. همچنین در بررسی سینتیک انحلال فسفر از کامپوزیت اکسید گرافن-آهن-فسفات، کاهش تدریجی pH را تا ۸ ساعت مشاهده کردند بطوری‌که pH تا پایان آزمایش به مقدار ۴/۹ ثابت ماند. این واقعیت نشان‌دهنده وجود منبع مستمر یون‌های H2 در انحلال کامپوزیت اکسید گرافن-آهن-فسفر بود و محققین بیان نمودند این منبع پروتون مسئول انحلال یون‌های آهن (III) از کامپوزیت اکسید گرافن-آهن-فسفر و آزادسازی فسفر است. این انتشار مداوم پروتون‌ها می‌تواند به‌ویژه در خاک‌های قلیایی برای به حداقل رساندن رسوب فسفر در نزدیکی گرانول مفید باشد. علاوه بر این، مقدار کمی از آهن آزاد شده می‌تواند برای گیاهانی که در خاک‌های آهکی که دچار کمبود آهن می‌شوند مفید باشد (Andelkovic *et al.*, 2018).

نتایج تجزیه واریانس داده‌ها نشان داد که تأثیر تیمارها بر مقدار

فسفر خاک به روش اولسن در سطح احتمال یک درصد (p<۰/۰۱) معنی‌دار شد (جدول ۴). مقایسه میانگین‌های اثر تیمارهای مورد بررسی نشان داد با کاربرد تیمار ترکیب سنتز شده فسفر بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در مقایسه با دو تیمار کود سوپر فسفات تریپل (TSP) و اختلاط ترکیب فسفره بر پایه گرافن با سوپرفسفات تریپل (GO-P-TSP) در هر سه سطوح کودی، مقدار فسفر اولسن خاک افزایش یافت به‌نحوی‌که بیشترین مقدار فسفر خاک بعد از برداشت گیاه با میانگین ۹/۵۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم از تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) در سطح کودی با غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر بدست آمد. تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسیدگرافن (GO-P) نسبت به تیمار سوپر فسفات تریپل در سطوح کودی با غلظت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم فسفر با میانگین ۶/۰۷، ۷/۴۳ و ۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌ترتیب افزایشی معادل با ۱۵/۴۹، ۵/۵۸ و ۵/۵۸ درصد داشت (جدول ۵). با عنایت به اینکه خاک محیطی پیچیده و پویا است، تعدادی از مطالعات اخیر نشان دادند که گرافن بر غلظت یون‌های اصلی خاک (سولفات < فسفات < آمونیاک < نیترات) تأثیر می‌گذارد (Baysal *et al.*, 2020). ترکیبات مبتنی بر گرافن در افزایش تجمع عناصر در خاک و کاهش از دست دادن مواد مغذی نقش مؤثری دارند (Guo *et al.*, 2021). علاوه بر این، ممکن است با تغییر فعالیت آنزیم خاک و جامعه میکروبی بر رشد گیاه تأثیر بگذارند (Li *et al.*, 2019). محققان تأیید کرده‌اند که ساختار چند حلقه‌ای گرافن شبیه لیگنین و هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای است، بنابراین گرافن می‌تواند توسط آنزیم‌های لیگنین ترشح شده توسط برخی قارچ‌ها تجزیه شود (Lalwani *et al.*, 2014) بطوری‌که کیو و همکاران (Qu *et al.*, 2018) یک باکتری را که قادر به استفاده از گرافن بود، در خاک شناسایی نمودند. بنابراین ترکیبات مبتنی بر گرافن برخلاف کودهای تجاری محلول، عناصر غذایی را در مدت زمان طولانی‌تر و به تدریج در اختیار گیاه قرار می‌دهند.

همچنین محققین نشان دادند گرافن برای رشد کلی گونه‌های خاص گیاهان نیز مفید است. بطوری‌که کاربرد اکسید گرافن در محدوده غلظت ۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به‌مدت ۴ ماه بر روی گیاه آلوئه ورا، پاسخ بیوشیمیایی، مورفولوژیکی و فیزیولوژیکی را در برداشت (Zhang *et al.*, 2021). در این مطالعه، اکسید گرافن با موفقیت ظرفیت فتوسنتزی، عملکرد، تغذیه و خصوصیات مورفولوژیکی برگ یا ریشه را بهبود بخشید. بنابراین، نظریه پیشنهادی به این نتیجه می‌رسد که اکسید گرافن با تحریک ریشه و افزایش فتوسنتز، نقش حیاتی در افزایش رشد گیاهان ایفا می‌کند.

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد ترکیب سنتز شده فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) به‌صورت پودری شکل، دارای ۳۵/۵ درصد P_2O_5، ۳۱/۱ درصد P_2O_5 محلول در آب، ۱۹/۶ درصد آهن کل و ۱۵/۲۸ درصد پتاسیم کل بود. pH ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن ۵/۸ بوده که تقریباً ۲/۵ واحد بالاتر از کود سوپر فسفات تریپل، وزن مخصوص ظاهری آن به‌طور قابل توجهی از کود سوپر فسفات تریپل کمتر و EC آن مشابه EC کود سوپر فسفات تریپل بود. ظرفیت نگهداشت آب کود در خاک با تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن (GO-P) در مقایسه با خاک (شاهد) و سایر ترکیبات اضافه شده به خاک، بالاترین مقدار بود.

بیشترین وزن تازه اندام هوایی (۱۰/۶ گرم در گلدان)، وزن خشک اندام هوایی (۲/۰۳ گرم در گلدان) غلظت فسفر در اندام هوایی (۰/۳۱ درصد) مربوط به تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن در سطح ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم بود. همچنین بیشترین غلظت فسفر خاک بعد از برداشت گیاه از تیمار ترکیب فسفره بر پایه اکسید گرافن با میانگین ۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در سطح کوددهی فسفر با غلظت ۲۰ میلی گرم بر کیلوگرم بدست آمد که نسبت به تیمار سوپر فسفات تریپل در سطوح کودی با غلظت ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم فسفر با میانگین ۶/۰۷، ۷/۴۳ و ۹/۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم به‌ترتیب افزایشی معادل با ۱۵/۴۹، ۵/۵۸ و ۵/۵۸ درصد داشت. این پژوهش نشان داد ترکیب مبتنی بر اکسید گرافن در مقایسه با کود سوپر فسفات تریپل کارایی بالاتری در رشد رویشی و افزایش فراهمی فسفر داشت و با تحقیقات بیشتر در آینده برای تولید «گیاهان مغذی» در سیستم‌های کشاورزی پایدار، کارآمد و انعطاف‌پذیر، می‌توان از فناوری‌های مبتنی بر مواد کربنی بهره‌مند شویم.

References

1. Ali, A.A., Madkour, M., Sagheer, F.A., Zaki, M.I., & Abdel Nazeer, A. (2020). Low-temperature catalytic CO oxidation over non-noble, efficient chromia in reduced graphene oxide and graphene oxide nanocomposites. *Catalysts*, *10*(1), 105. https://doi.org/10.3390/catal10010105
2. Andelkovic, I.B., Kabiri, S., Silva, R.C., Tavakkoli, E., Kirby, J.K., Losic, D., & McLaughlin, M.J. (2019). Optimisation of phosphate loading on graphene Oxide-Fe (III) composites–possibilities for engineering slow release fertilisers. *Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique*, *43*(22), 8580-8589. https://doi.org/10.1039/c9nj01641d
3. Andelkovic, I.B., Kabiri, S., Tavakkoli, E., Kirby, J.K., McLaughlin, M.J., & Losic, D. (2018). Graphene Oxide-Fe

(III) composite containing phosphate: A novel slow release fertilizer for improved agriculture management. *Cleaner Production*, *185*, 97–104. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.050
4. Anjum, N.A., Singh, N., Singh, M.K., Shah, Z.A., Duarte, A.C., & Pereira, E. (2013). Singlebilayer graphene oxide sheet tolerance and glutathione redox system significance assessment in faba bean (*Vicia faba* L.). *Journal of Nanoparticle Research, 15*(7), 1770. https://doi.org/10.1007/s11051-013-1770-7
5. Antonini, S., Arias, M. A., Eichert, T., & Clemens, J. (2012). Greenhouse evaluation and environmental impact assessment of different urinederived struvite fertilizers as phosphorus sources for plants. *Chemosphere, 89*(10), 1202−1210. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.026
6. Barker, A.V., & Pilbeam, D.J. (2015). *Handbook of plant nutrition*. 2nd ed., Press, C., Ed., CRC Press: Boca Raton, FL, USA.
7. Baysal, A., Saygin, H., & Ustaba¸sı, G. (2020). Risks of graphene nanomaterial contamination in the soil: evaluation of major ions. *Environmental Monitoring and Assessment*, *192*(622).
8. Chakravarty, D., Erande, M.B., & Late, D.J. (2015). Graphene quantum dots as enhanced plant growth regulators: effects on coriander and garlic plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 95*(13), 2772–2778. https://doi.org/10.1002/jsfa.7106
9. Chen, Z., Zhao, J., Cao, J., Zhao, Y., Huang, J., Zheng, Z., Li, W., Jiang, Sh., Qiao, J., Xing, B., & Zhang, J. (2022). Opportunities for graphene, single-walled and multi-walled carbon nanotube applications in agriculture: A review. *Crop Design*, 1-100006. https://doi.org/10.1016/j.cropd.2022.100006
10. Chen, Z., Zhao, J., Song, J., Han, S., Du, Y., & Qiao, Y. (2021). Influence of graphene on the multiple metabolic pathways of *Zea mays* roots based on transcriptome analysis. *Plos One, 16*(1), e0244856, https://doi.org/10.1371/journal.pone.0244856
11. Christiansen, N.H., Sørensen, P., Labouriau, R., Christensen, B.T., & Rubaek, G.H. (2020). Characterizing phosphorus availability in waste products by chemical extractions and plant uptake. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, *183*(4), 416-428. https://doi.org/10.1002/jpln.202000015
12. Cornell, R.M., & Schwertmann, U. (2003). Introduction to the iron oxides, in the iron oxides: Structure, properties, reactions, occurences and uses, Wiley-VCH, Weinheim.
13. da Silva, R.C., Baird, R., Degryse, F., & McLaughlin, M.J. (2018). Slow and fast-release boron sources in potash fertilizers: Spatial variability, nutrient dissolution and plant uptake. *Soil Science Society* of *America Journal, 82*, 1437−1448. https://doi.org/10.2136/sssaj2018.02.0065
14. Degryse, F., Baird, R., da Silva, R.C., & McLaughlin, M.J. (2017). Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers-effect of soil pH, granulation and base excess. *Plant and Soil, 410*, 139-152. https://doi.org/10.1007/s11104-.06-2990-2
15. Dı´az-Pine´s, E., Molina-Herrera, S., Dannenmann, M., Braun, J., Haas, E., Willibald, G., & Aust, C. (2017). Nitrate leaching and soil nitrous oxide emissions diminish with time in a hybrid poplar short-rotation coppice in southern Germany. *GCB Bioenergy*, *9*(3), 613–626. https://doi.org/10.1111/gcbb.12367
16. Dimiev, A.M., Alemany, L.B., & Tour, J.M. (2013). Graphene oxide origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, *7*(1), 576-588. https://doi.org/10.1021/nn3047378
17. Elser, J.J., Elser, T.J., Carpenter, S.R., & Brock, W.A. (2014). Regime shift in fertiliser commodities indicates more turbulence ahead for food security. *Plos One*, *9*(5), e93998.
18. Fertahi, S., Ilsouk, M., Zeroual, Y., Oukarroum, A., & Barakat, A. (2021). Recent trends in organic coating based on biopolymers and biomass for controlled and slow release fertilizers. *Journal of Controlled Release, 330*, 341-361. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.12.026
19. Gao, M., Chang, X., Yang, Y., & Song, Z. (2020). Foliar graphene oxide treatment increases photosynthetic capacity and reduces oxidative stress in cadmium-stressed lettuce. *Plant Physiology* and *Biochemistry, 154*, 287–294. https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2020.06.021
20. Guo, X., Zhao, J., Wang, R., Zhang, H., Xing, B., & Naeem, M. (2021). Effects of graphene oxide on tomato growth in different stages. *Plant Physiology* and *Biochemistry*, *162*, 447–455. https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.03.013
21. Guo, X., Zhao, J., Wen, R., Liu, J., Qiao, L., & Pang, X. (2019). Effects of graphene on root morphology and biomass of Quinoa seedlings. *Journal* of *Shanxi Agricultural* Sciences, *47*(8), 1395–1398. https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-2481.2019.08.22
22. Gwenzi, W., Musarurwa, T., Nyamugafata, P., Chaukura, N., Chaparadza, A., & Mbera, S. (2014). Adsorption of Zn^{2}+ and Ni^{2}+ in a binary aqueous solution by biosorbants derived from sawdust and water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). *Water Science and Technology*, *70*(8), 1419–1427. https://doi.org/10.2166/wst.2014.391
23. Gwenzi, W., Nyambishi, T. J., Chaukura, N., & Mapope, N. (2017). Synthesis and nutrient release patterns of a biochar-based N–P–K slow-release fertilizer. *International Journal of Environmental Science and Technology*, https://doi.org/10.1007/s13762-017-1399-7
24. He, Y., Hu, R., Zhong, Y., Zhao, X., Chen, Q., & Zhu, H. (2018). Graphene oxide as a water transporter promoting germination of plants in soil. *Nano Research, 11*, 1928–1937.
25. Hedley, M., & McLaughlin, M. (2005). Reactions of phosphate fertilizers and byproducts in soils. In: Sims, J.T.,

Sharpley, A.N. (Eds.), Phosphorus: Agriculture and the Environment. *American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, Madison*. WI. 46, 181-252.
26. Hu, X., Zhao, J., Gao, L., Wang, H., Xing, B., & Yao, J. (2019). Effect of graphene on the growth and development of Raspberry tissue culture seedlings. *New Carbon Materials, 34*(5), 447–454.
27. Hu, X., & Zhou, Q. (2014). Novel hydrated graphene ribbon unexpectedly promotes aged seed germination and root differentiation. *Scientific Reports, 4*, 3782.
28. Hummers, W.S., & Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, *80*(6), 1339.
29. Kabiri, S., Degryse, F., Tran, D.N.H., da Silva, R.C., McLaughlin, M.J., & Losic, D. (2017). Graphene oxide: a new carrier for slow release of plant micronutrients. *Materials Interfaces*, *9*(49), 43325–43335. https://doi.org/10.1021/acsami.7b07890
30. Kabiri, Sh., Andelkovic, I.B., da Silva, R.C., Degryse, F., Baird, R., Tavakkoli, E., Losic, D., & McLaughlin, M.J. (2020). Engineered phosphate fertilizers with dual-release properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *59*, 5512-5524. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00403
31. Kakade, S.M., Mannur, V.S., Kardi, R.V., Ramani, K.B., & Dhada, A.A. (2010). Evaluation of orally disintegrating tablets of sertraline. *International Journal of Pharmaceutical Research, 1*(12), 1–7.
32. Khalil, A.M.E., Eljamal, O., Amen, T.W.M., Sugihara, Y., & Matsunaga, N. (2017). Optimized nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, *309*, 349-365. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.080
33. Lahiani, M., Dervishi, E., Ivanov, I., Chen, J., & Khodakovskaya, M. (2016). Comparative study of plant responses to carbon-based nanomaterials with different morphologies. *Nanotechnology*, *27*, 265102. https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/26/265102
34. Lalwani, G., Xing, W., & Sitharaman, B. (2014). Enzymatic degradation of oxidized and reduced graphene nanoribbons by lignin peroxidase. *Journal of Materials Chemistry*, *2*(37), 6354–6362. https://doi.org/10.1039/C4TB00976B
35. Li, F., Jiang, X., Zhao, J.J., & Zhang, S.B. (2015). Graphene oxide: a promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy, 16*, 488-515. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.014
36. Li, T., Gao, B., Tong, Z., Yang, Y., & Li, Y. (2019). Chitosan and graphene oxide nanocomposites as coatings for controlled-release fertilizer. *Water, Air and Soil Pollution*, *230*(7).
37. Lindsay, W.L., & Norvell, W. (1978). Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, *42*(3), 421-428.
38. Liu, J., Cui, L., & Losic, D. (2013). Graphene and graphene oxide as new nanocarriers for drug delivery applications. *Acta Biomaterialia*, *9*(12), 9243-9257. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.08.016
39. Liu, S., Wei, H., Li, Z., Li, S., Yan, H., & He, Y. (2015). Effects of graphene on germination and seedling morphology in rice. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *15*(4), 2695–2701. https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9254
40. Liu, Z., Chen, Z., Zhao, J., Gu, L., Qiao, J., & Wang, H. (2020). Effects of graphene on the growth and development of *Vicia faba* L. *Journal Capital Normal University*, *41*(5), 33–39.
41. Lombi, E., McLaughlin, M.J., Johnston, C., Armstrong, R.D., & Holloway, R.E. (2005). Mobility, solubility and lability of fluid and granular forms of P fertiliser in calcareous and non-calcareous soils under laboratory conditions. *Plant and Soil, 269*(1-2), 25−34. https://doi.org/10.1007/s11104-004-0558-z
42. McLaughlin, M.J., McBeath, T.M., Smernik, R., Stacey, S.P., Ajiboye, B., & Guppy, C. (2011). The chemical nature of P accumulation in agricultural soilsdimplications for fertiliser management and design: An Australian perspective. *Plant and Soil*, *349*(1), 69-87.
43. Novoselov, K.S., Falko, V.I., Colombo, L., Gellert, P.R., Schwab, M.G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, *490*(7419), 192-200. https://doi.org/10.1038/nature11458
44. Oita, A., Wirasenjaya, F., Liu, J., Webeck, E., & Matsubae, K. (2020). Trends in the food nitrogen and phosphorus footprints for Asia's giants: China, India, and Japan. Resources, *Conservation and Recycling*, *157*(20), 104752. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104752
45. Olad, A., Zebhi, H., Salari, D., Mirmohseni, A., & Reyhani, A. (2018). Slow -release NPK fertilizer encapsulated by carboxymethyl cellulose -based nanocomposite with the function of water retention in soil. *Materials Science and Engineering*, *90*, 333–340. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.083
46. Pandey, K., Anas, M., Hicks, V., Green, M., & Khodakovskaya, M. (2019). Improvement of commercially valuable traits of industrial crops by application of carbon-based nanomaterials. *Scientific Reports, 9*, 19358.
47. Park, S., Choi, K.S., Kim, S., Gwon, Y., & Kim, J. (2020). Graphene oxide-assisted promotion of plant growth and stability. *Nanomaterials, 10*, 758. https://doi.org/10.3390/nano10040758
48. Qiao, J., Zhao, J., Xie, Q., Xing, B., Du, Y., & Qu, W. (2017). Review of effects of carbon nano-materials on crop growth. *Transactions* of the *Chinese Society* of *Agricultural Engineering, 33*(2), 170–178. https://doi.org/10.11975/j.issn.1002-6819.2017.02.022

49. Qu, Y., Wang, J., Ma, Q., Shen, W., Pei, X., & You, S. (2018). A novel environmental fate of graphene oxide: biodegradation by a bacterium *Labrys* sp. WJW to support growth. *Water Research*, *143*, 260–269, https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.070
50. Ryden, J.C., Syers, J.K., & Tillman, R.W. (1987). Inorganic anion sorption and interactions with phosphate sorption by hydrous ferric oxide gel. *Journal of Soil Science, 38*(2), 211-217. https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1987.tb02138.x
51. Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacob, G., Jeong, S.K., Grace, A.N., & Bhatnagar, A. (2016). Role of nanomaterials in water treatment applications: a review. *Chemical Engineering Journal*, *306*, 1116-1137. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053
52. Sui, Q., Jiao, C., Qiao, J., Zhao, J., Wang, H., & Li, J. (2019). Effect of combined application of graphene solution and fertilizer on soil nutrient loss. *Journal of Soil* and *Water Conservation*, *33*(1), 41–46.
53. Weeks Jr., J.J., & Hettiarachchi, G.M. (2019). A review of the latest in phosphorus fertilizer technology: possibilities and pragmatism. *Environmental Quality*, 1300-1313. https://doi.org/10.2134/jeq2019.02.0067
54. Wei, H., Wang, H., Chu, H., & Li, J. (2019). Preparation and characterization of slow-release and water-retention fertilizer based on starch and halloysite. *International Journal of Biological Macromolecules, 133*, 1210–1218. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.183
55. Withers, P.J.A., Forber, K.G., Lyon, C., Rothwell, S., Doody, D.G., Jarvie, H.P., Martin-Ortega, J., Jacobs, B., Cordell, D., Patton, M., Camargo-Valero, M.A., & Cassidy, R. (2020). Towards resolving the phosphorus chaos created by food systems. AMBIO: *Journal of the Human Environment*. https://doi.org/10.1007/s13280-019-01255-1
56. Xue, B., Hu, X., Yao, J., Wang, H., & Zhao, J. (2019). Effects of graphene oxide on growth and physiological characteristics of tissue culture seedlings of *Rubus corchorifoliuslf* under salt stress shandong forestry. *Science Technology, 4*, 23–28.
57. Yildiztugay, E., Ozfidan-Konakci, C., Çavu¸so ˘glu, H., Arikan, B., Alp, F.N., Elbasan, F., Kucukoduk, M., & Turkan, I. (2022). Nanomaterial sulfonated graphene oxide advances the tolerance against nitrate and ammonium toxicity by regulating chloroplastic redox balance, photochemistry of photosystems and antioxidant capacity in *Triticum aestivum*. *Journal of Hazardous Materials, 424*, 127310. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127310
58. Zarcinas, B.A., McLaughlin, M.J., & Smart, M.K. (1996). The effect of acid digestion technique on the performance of nebulization systems used in inductively coupled plasma spectrometry. Commun. *Soil Science and Plant Analysis*. *27*, 1331−1354. https://doi.org/10.1080/00103629609369636
59. Zhang, M., Gao, B., Chen, J., & Li, Y. (2015). Effects of graphene on seed germination and seedling growth. *Journal* of *Nanoparticle Research, 17*(2), 78. https://doi.org/10.1007/s11051-015-2885-9
60. Zhang, X., Cao, H., Zhao, J., Wang, H., Xing, B., & Chen, Z. (2021). Graphene oxide exhibited positive effects on the growth of *Aloe vera* L. *Physiology and Molecular Biology of Plants, 27*(4), 815–824. https://doi.org/10.1007/s12298-021-00979-3
61. Zhang, X., Cao, H., Zhao, J., Wang, H., Yao, J., Wang, L., Zhang, Q., & Ma, L. (2020). Effects of graphene on the physiological, biochemical characteristics and growth of elm (*Ulmus pumila* L.) cutting seedlings. *Journal* of *Shanxi Agricultural University* (*Natural Science Edition*), *40*, 97–103. (In Chinese with English abstract)
62. Zhao, D., Fang, Z., Tang, Y., & Tao, J. (2020). Graphene oxide as an effective soil water retention agent can confer drought stress tolerance to *Paeonia ostii* without toxicity, *Environmental Science and Techno*logy, *54*(13), 8269–8279. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02040
63. Zhao, G., & Zhu, H. (2020). Cation-pi interactions in graphene-containing systems for water treatment and beyond. *Advanced Materials,* e1905756. https://doi.org/10.1002/adma.201905756
64. Zhou, Q., Li, D., Wang, T., & Hu, X. (2021). Leaching of graphene oxide nanosheets in simulated soil and their influences on microbial communities. *Journal of Hazardous Materials, 404*, 124046. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124046